



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 09 571 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 M 4/86

②① Aktenzeichen: 197 09 571.2-45  
②② Anmeldetag: 8. 3. 97  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 4. 6. 98

DE 197 09 571 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:  
Blaß, Günter, 52249 Eschweiler, DE; Kampel,  
Marian, 52428 Jülich, DE; Buchkremer, Hans-Peter,  
Dr., 52525 Heinsberg, DE

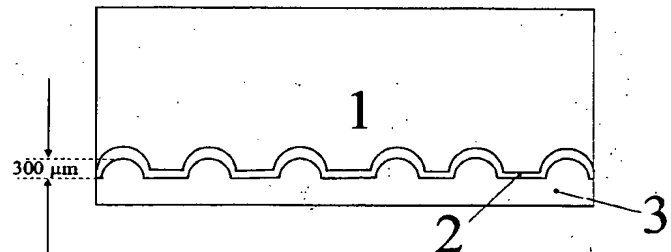
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 1 96 26 342 A1  
DE 1 96 09 418 A1  
DE 1 95 20 458 A1  
DE 42 07 659 A1

Abstract d. japan. Patentanm. 3-167752;  
Abstract d. japan. Patentanm. 62-206764;

⑤④ Elektroden-Elektrolyt-Einheit und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit einer Elektrolytschicht (2), die zumindest eine wellenförmige Oberfläche mit einer hieran angrenzenden Elektrode (1, 3) aufweist. Vorteilhaft ist die Höhendifferenz zwischen einem Wellental und einem Wellenberg größer oder gleich der halben Dicke der Elektrolytschicht (2). Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit wird z. B. hergestellt, indem eine wellenförmige Oberfläche einer Anode (1) mit einer Elektrolytschicht (2) beschichtet wird. Die Elektrolytschicht (2) wird anschließend mit einer Kathode (3) beschichtet.



DE 197 09 571 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit sowie auf ein Verfahren zur Herstellung der Elektroden-Elektrolyt-Einheit.

Eine derartige Elektroden-Elektrolyt-Einheit wird beispielsweise für Brennstoffzellen eingesetzt. Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel Brennstoff und Oxidationsmittel dem Elektrolyten zugeführt und das Produktwasser abgeführt werden können.

Je nach Brennstoffzellentyp passieren Wasserstoff- oder Sauerstoffionen den Elektrolyten. Unter Freisetzung von Strom entsteht Wasser und  $\text{CO}_2$ .

Aus DE 195 20 458 A1 ist bekannt, eine poröse Elektrode mit einer darauf befindlichen dünnen Elektrolytschicht von ca. 20  $\mu\text{m}$  Dicke mittels Elektrophorese herzustellen. Die Herstellung einer dünnen Elektrolytschicht auf einer porösen, als Substrat fungierenden Elektrode ist ferner in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 418 A1 beschrieben worden.

Aus der Patentanmeldung DE 196 26 342 A1 ist die Herstellung einer Elektroden-Elektrolytschicht-Einheit bekannt, die aufgrund einer eingebrachten Zwischenschicht eine verbesserte Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht und in einer Brennstoffzelle eine höhere Stromdichte im Vergleich zum vorbekannten Stand zur Folge hat.

Verfahrensgemäß wird eine Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrodenmaterial bestehen, auf eine Elektrode mit durchgehender Porosität aufgegossen und getrocknet. Der Durchmesser der Feststoffanteile in der Suspension ist dabei so gewählt worden, daß die nach Sinterung auf der Elektrode entstandene Schicht eine mittlere Porengröße aufweist, die um mindestens einen Faktor zwei kleiner ist als die mittlere Porengröße bei der Elektrode. Es wird dann eine weitere Suspension, deren Feststoffanteile aus Elektrolytmaterial bestehen, auf die Elektrode gegossen. Anschließend wird getrocknet und gesintert.

Es wird so eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit hergestellt, die aufgrund einer Elektrodenzwischenschicht mit verringerter Porengröße über die gewünschten Eigenschaften verfügt. Größere Stromdichten werden in einer Brennstoffzelle erzielt, da die feinporige Elektrodenzwischenschicht eine vergleichsweise große, elektrochemisch aktive Oberfläche zur Folge hat.

Mittels des Verfahrens läßt sich ferner eine Verzahnung zwischen einzelnen Schichten erzielen. Die Verzahnung sorgt für eine gute Haftung zwischen den Schichten und damit für mechanische Stabilität der miteinander verbundenen Schichten.

Aus der Druckschrift DE 42 07 659 A1 ist eine Elektrode bekannt, die zur Vergrößerung ihrer aktiven Oberfläche porös ausgebildet ist. An die porös ausgestaltete Oberfläche der Elektrode grenzt eine Elektrolytschicht.

Ein vergleichbarer Sachverhalt ist aus der Zusammenfassung der japanischen Patentanmeldung 3-167752 sowie aus der Zusammenfassung der japanischen Patentanmeldung 62-206764 bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist die weitere Verbesserung der Haftung zwischen den einzelnen Schichten sowie die weitere Vergrößerung der erzielbaren Stromdichten.

Die Aufgabe wird durch eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit den Merkmalen des Hauptanspruchs sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Nebenanspruchs ge-

löst. Eine vorteilhafte Ausgestaltung ergibt sich aus dem Anspruch 3.

Die anspruchsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit weist eine Festelektrolytschicht mit zumindest einer wellenförmigen Oberfläche auf. Unter wellenförmiger Oberfläche ist zu verstehen, daß diese "berg- und talförmig" verläuft. Die Höhendifferenz zwischen Wellenberg und Wellental übersteigt die mittlere Porengröße in der an diese Oberfläche angrenzenden porösen Elektrode um ein Mehrfaches und zwar mindestens um den Faktor 3. Ferner ist der Höhenunterschied zwischen Berg und Tal größer oder gleich der halben Schichtdicke der Elektrolytschicht.

Vorteilhaft verlaufen beide Seiten der Elektrolytschicht, an die die Elektroden angrenzen, wellenförmig.

Ein "Berg" auf der einen Seite der Elektrolytschicht hat in einer vorteilhaften Ausführungsform auf der entgegengesetzten Seite an gleicher Stelle ein Tal zur Folge und umgekehrt. Diese Ausführungsform läßt sich auf einfache Weise herstellen, wie das Ausführungsbeispiel verdeutlicht.

Der wellenförmige Verlauf der Oberfläche sorgt für vergrößerte Kontaktflächen zwischen der Elektrolytschicht und einer hieran angrenzenden (Elektroden-)Schicht. Mit zunehmender Kontaktfläche wird die Verbindung zwischen den einzelnen Schichten mechanisch stabiler. Die zunehmende Kontaktfläche hat ferner bei einem wellenförmigen Verlauf der an die Elektrolytschicht grenzenden Anodenoberfläche in Hochtemperatur-Brennstoffzellen eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und somit der Leistung der Brennstoffzelle zur Folge.

Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit wird z. B. hergestellt, indem eine wellenförmige Oberfläche einer Anode mit einer Elektrolytschicht beschichtet wird. Die Elektrolytschicht wird anschließend zweckmäßiger Weise mit einer Kathode beschichtet. Mittels des Verfahrens ist die Elektroden-Elektrolyt-Einheit auf einfache Weise herstellbar. Wird die Elektrolytschicht dünn genug aufgetragen, so setzt sich das wellenförmige Muster der Anodenoberfläche bis zur Kathode hin (in der aus der Figur ersichtlichen Weise) fort. Es entsteht so eine Elektrolytschicht, die beidseitig wellenförmig ausgestaltet ist.

Im folgenden wird das Verfahren an einem Beispiel näher erläutert.

Zunächst wird eine als Substrat fungierende Anode für Hochtemperatur-Brennstoffzellen hergestellt, indem Ausgangspulver ( $\text{NiO}$ , YSZ: yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid) zuerst mit einer Binderschicht aus Phenol-Formaldehyd-Harz umhüllt werden und anschließend durch Warmpressen des beschichteten Pulvers in Formmatrizen sinterfähige Grünsubstrate erzeugt werden. Eine Fläche in der Formmatrize ist zwecks Erzielung einer wellenförmigen Anodenoberfläche wellenförmig ausgestaltet.

Als Ausgangsmaterialien werden 684 g Nickel(II)-oxid Pulver, 516 g YSZ-Pulver, 276 g Binderharz, 2100 ml Ethanol, 5 ml Essigsäure sowie ca. 25 l vollentsalztes Wasser eingesetzt.

Die Ausgangspulver ( $\text{NiO}$ , YSZ) enthalten feste Agglomerate, die zu Inhomogenitäten der Struktur des Produktes führen. Um dies zu verhindern, wird jeweils 1/3 der Pulvereinwaagen (s. o.) mit Ethanol (330 ml) versetzt und in drei 2-l-PE-Flaschen (PE: Polyethylen), die je ca. 1200 g  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln enthalten, 48 h auf Rollbänken gemahlen.

Der gemahlene Brei wird möglichst quantitativ durch Nachspülen der PE-Behälter und Mahlkegeln mit Ethanol in einen 15-l-Edelstahlbehälter mit Heiz- bzw. Kühlspirale eingebracht und unter Rühren auf 70°C erwärmt. Dann wird die Bindereinwaage hinzugegeben und weitergerührt, bis der gesamte Binder aufgelöst ist (ca. 30 min). Es bildet sich eine dickflüssige Suspension, die auf 20°C abgekühlt und

mit Essigsäure angesäuert wird. Zur Abscheidung des im Alkohol gelösten Binders auf den Pulverpartikeln werden nun unter ständigem Rühren der Suspension mittels einer Bürette 12 l vollentsalztes Wasser zugegeben. Hierdurch werden die Pulverpartikel mit einer Binderschicht überzogen. Die Binderschicht enthält noch Lösungsmittelreste, die entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke wird die nunmehr wäßrige Suspension auf 44 °C aufgewärmt, auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und die Rührung eingestellt. Darauf setzt sich die schlammartige Masse auf dem Boden des Behälters ab. Die überstehende klare Flüssigkeit wird dekantiert. Der Behälter wird nochmals mit ca. 12 l kaltem Wasser aufgefüllt. Es wird ca. 10 min im Behälter gerührt und die im Behälter befindliche Flüssigkeit über eine Nutsche abfiltriert.

Der erhaltene Filterkuchen muß nun schonend getrocknet werden, d. h., die Trocknungstemperatur darf 40°C nicht übersteigen (Verklumpungsgefahr). Daher wird der Filterkuchen auf Tabletts ausgebreitet und unter Vakuum (ca. 20 mbar) bis zu einer Restfeuchte von < 0.3% getrocknet. Das getrocknete Pulver wird anschließend durch ein Sieb von 100 µm Maschenweite gesiebt und bis zur Weiterverarbeitung luftdicht gelagert.

Die Herstellung von Grünsubstraten erfolgt durch Warmpressen der harzbeschichteten Pulver in Formmatrizen aus Stahl:

Die Formmatrize besteht im wesentlichen aus zwei quadratischen Kästen, die auf Passung ineinander gesteckt werden. Der äußere Kasten ist mit einer verschraubbaren Deckplatte versehen, während der innere einen vorspringenden Außenrand besitzt, auf dem der Außenkasten ruht. In diesem Zustand verbleibt zwischen den beiden Formteilen ein Freiraum, dessen Volumen ( $V_g$ ) bzw. Abmaße denen des herzustellenden Grünsubstrates entsprechen.

Um eine wellenförmige Fläche zu erzielen, ist der Boden der Formmatrize entsprechend wellenförmig geformt. Im Experiment wurde für diesen Zweck der Boden mit Halbkugeln, Papier oder einem Sieb bedeckt.

Zur Herstellung eines Grünsubstrates mit einer vorgegebenen Gründichte ( $\rho_g$ ) wird folgendermaßen verfahren:

1. Die Deckplatte wird abgenommen. Der Außenkasten wird angehoben und durch Einschieben von Abstandhaltern ( $h = 11.6$  mm für das Pulver) zwischen den beiden Matrizenteilen die Höhe der Pulverbeladung eingestellt und sämtliche Oberflächen des Beladungsraumes gründlich mit einem Trennmittel (Teflonspray) besprüht.

2. Die Pulvereinwaage ( $m_p$ ), die sich aus der Formel  $m_p = \rho_g / V_g$  ergibt und für derzeitige  $130 \times 130$  mm<sup>2</sup> Grünsubstrate 112.6 g beträgt, wird in der offenen Formmatrize so verteilt, daß die Pulverfüllung mit der Oberkante des Außenkastens eine Ebene bildet.

3. Die Deckplatte wird vorsichtig aufgelegt und festgeschraubt. Die Abstandhalter werden entfernt und die Matrize in einen auf 130°C vorgeheizten Trockenschrank 2 Stunden und 15 Minuten (durch Temperaturmessungen an verschiedenen Stellen der Matrize ermittelte Zeit) erwärmt.

4. Die temperierte Formmatrize wird rasch unter eine Werkstattpresse gebracht und bis auf Anschlag zusammengepreßt. Der Preßdruck (ca. 18 kN Preßkraft) wird noch 5 min aufrechterhalten, die Matrize von der Presse genommen und auf Raumtemperatur gekühlt. Danach wird die Deckplatte entfernt und das Grünsubstrat entnommen.

Es wurden vier Anodensubstrate mit einer wellenförmigen

Oberfläche auf der anschließend zu beschichtenden Seite hergestellt, indem der Boden der Matrize vor dem Einfüllen und Verpressen des Anodenpulvers durch Belegung mit Papier, Filtermaterial oder Halbkugeln wellenförmig ausgestaltet wurde.

Die nach diesem Verfahren hergestellten, besonders formstabilen Grünsubstrate enthalten einen relativ hohen Harzanteil, der vor dem eigentlichen Sinterungsbeginn langsam verbrannt werden muß, da sonst eine Zerstörung des Substrates erfolgt. Da die im Vorsinterprogramm integrierte Verbrennung des Harzes erst bei ca. 800°C abgeschlossen ist, ist darauf zu achten, daß die Substrate bis zu dieser Temperatur einen ungehinderten Luftzugang haben und die Aufheizrate von 18 K/h nicht überschritten wird.

Die vier Substrate wurden vorgesintert. Die Höhendifferenzen zwischen Wellentälern und Wellenbergern variierten je nach Wellenform des Matrizenbodens zwischen 10 und 300 µm.

Für die anschließende Beschichtung der wellenförmigen Oberfläche des porösen Anodensubstrats wurde zunächst eine 8YSZ-Suspension wie folgt hergestellt.

YSZ-Pulver wurde kalziniert, indem handelsübliches YSZ-Pulver im  $Al_2O_3$ -Tiegel auf 1200°C für drei Stunden erhitzt wurde. Danach wurde das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt.

200 g des kalzinierten YSZ-Pulvers, 600 g (765 ml) Ethanol absolut (also wasserfrei), 600 g Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser, 600 g Mahlkugeln mit 5 mm Durchmesser wurden in eine 1 l PE-Weithalsflasche eingewogen und für 48 Stunden auf der Rollenbank gemahlen.

Anschließend wurde 3,9–4,0 g Polyethylenimin (PEI)-Lösung in die Weithalsflasche hinzugegeben. 40 Stunden lang wurde die Mischung zwecks Sedimentation stehen gelassen. Der nicht dispergierte Feststoffanteil setzte sich in dieser Zeit ab.

Zu dieser Suspension wurden 53 Gew.-% NiO (100 g NiO, das in 250 ml Ethanol und 2 g PEI 120 Stunden gemahlen wurde) zugemischt.

Für eine 1 µm-Zwischenschicht auf einem  $100 \times 100$  mm<sup>2</sup> großen Anodensubstrat wurden von dieser Suspension 4,2 ml mit Ethanol auf 20 ml verdünnt.

Die Suspension wurde auf die wellenförmige Oberfläche des Anodensubstrates aufgegossen und das Lösungsmittel durch die poröse Anode hindurch abgesaugt. Die so aufgebraute pulverförmige Schicht wurde bei Raumtemperatur an Luft getrocknet und dann 3 Stunden bei 1000°C kalziniert. Anschließend wurde eine ungefähr 20 µm dicke Elektrolytschicht in analoger Weise aufgebracht, bei Raumtemperatur an Luft getrocknet und das beschichtete Substrat drei Stunden lang bei 1400°C gesintert.

Zur Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Substrat mit einer 4 µm dicken Anodenzwischenschicht bei 1400°C fünf Stunden gesintert und anschließend bei 900°C in Ar/4% H<sub>2</sub> vollständig reduziert. Die Messung der Leitfähigkeit ergab gleiche Widerstände wie bei einer reduzierten Anode ohne Zwischenschicht.

Anschliffe der reduzierten Substrate mit Zwischenschicht zeigten im Bereich der Zwischenschicht wesentlich kleinere Körner und kleinere Poren (um einen Faktor 8 bis 10 kleiner) im Vergleich zur Elektrode.

Die Gaspermeabilität der mit Zwischenschichten versehenen reduzierten Anoden war gegenüber unbeschichteten und reduzierten Anoden nur geringfügig verringert, d. h. die Zeit, in der 1 l Luft bei einer Druckdifferenz von ca. 135 mbar durch gleiche Volumina beschichteter bzw. unbeschichteter Anoden strömte, erhöhte sich von etwa 2 Stunden auf etwa 2,5 Stunden. Folglich wird das Strömungsverhalten in einer Brennstoffzelle durch die dünne Zwischen-

schicht praktisch nicht beeinträchtigt.

Die Beschichtbarkeit der Substrate mit Zwischenschicht erwies sich als wesentlich besser als ohne diese Zwischenschicht.

Die Leckrate der bei 1400°C gesinterten Elektrolytschichten wurde durch die Aufbringung der Anodenzwischenschicht um etwa eine Größenordnung verringert.

Es wurde ferner eine Abhängigkeit der Dichtigkeit des Elektrolyten von der Oberflächenform der Anode beobachtet: Scharfe Kanten in der Wellenform müssen demnach vermieden werden, um Undichtigkeiten in der Elektrolytschicht zu vermeiden. Es wurden bei Vermeidung von scharfkantigen Wellenformen Leckraten von weniger als  $10^{-4}$  mbar · 1/s · cm<sup>2</sup> erzielt.

Auf die nunmehr wellenförmige Elektrolytschicht wird eine Kathode in einer aus DE 41 20 706 C2 bekannten Weise aufgebracht (aufgesprüht) und mit dieser mechanisch verbunden.

Die Figur zeigt einen Schnitt durch eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit wellenförmig verlaufender Elektrolytschicht. Die Anode 1 weist eine wellenförmige Oberfläche auf, die durch auf dem Boden befindliche Halbkugeln in der Preßform (Matrize) bewirkt worden ist. Verfahrensgemäß ist auf die wellenförmige Oberfläche die Elektrolytschicht 2 aufgebracht worden. Die Elektrolytschicht 2 weist herstellungsbedingt qualitativ auf ihren beiden Seiten ein äquivalentes Wellenmuster auf. Hierunter ist zu verstehen, daß – wie aus der Figur ersichtlich – ein Wellenberg auf der einen Elektrolytschichtseite ein Wellental auf der gegenüberliegenden Elektrolytschichtseite zur Folge hat und umgekehrt. Der Höhenunterschied zwischen Wellental und Wellenberg beträgt, wie ebenfalls in der Figur gezeigt wird, bis zu 300 µm.

Die auf der Elektrolytschicht befindliche Kathode 3 weist an der Kontaktfläche zur Elektrolytschicht hin ebenfalls das durch die Anode vorgegebene Wellenmuster auf.

Selbstverständlich kann die Wellenform beliebig variieren. Es kommt lediglich darauf an, daß durch eine Wellenform eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen Elektrolytschicht und den angrenzenden Elektroden erzielt wird. Die Materialien wurden lediglich beispielhaft angegeben. Scharfe Kanten in der Wellenform sollten allerdings zwecks Erzielung einer gasdichten Elektrolytschicht vermieden werden.

Auf die Darstellung von Zwischenschichten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

#### Patentansprüche

1. Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit einer Festelektrolytschicht (2), die zumindest eine wellenförmige Oberfläche mit einer hieran angrenzenden Elektrode (1, 3) aufweist, bei der die Höhendifferenz zwischen einem Wellental und einem Wellenberg größer oder gleich der halben Dicke der Elektrolytschicht (2) ist.
2. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, in dem auf eine wellenförmige Oberfläche einer Anode (1), bei der die Höhendifferenz zwischen einem Wellental und einem Wellenberg größer oder gleich der halben Dicke der aufzubringenden Festelektrolytschicht (2) ist, diese Festelektrolytschicht (2) aufgetragen wird.
3. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem die Festelektrolytschicht (2) mit einer Kathode (3) beschichtet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

